

(19) JAPANESE PATENT OFFICE
 (12) PATENT JOURNAL (A)
 (11) KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-229763

(43) Publication Date: September 12, 1990

(51) Int. Cl.⁵: C 04 B 35/46
 B 22 D 19/14

Sequence Nos. for Office Use: B 7412-4G
 A 7011-4E

(21) Application No.: Hei 1[1989]-51434

(22) Application Date: March 2, 1989

No. of Claims: 3 (Total of 5 pages)

Examination Request: Not requested

(54) CERAMIC FOR CAST-WRAPPING AND CAST-WRAPPED BODY

(72) Inventor: Yoshiaki Yamamoto
 Kitagawa Iron Works Co., Ltd.
 77-1 Moto-cho, Fuchu-shi, Hiroshima-ken,
 (72) Inventor: Koji Okaiki
 Kitagawa Iron Works Co., Ltd.
 77-1 Moto-cho, Fuchu-shi, Hiroshima-ken
 (72) Inventor: Manabu Sasaki
 Kitagawa Iron Works Co., Ltd.
 77-1 Moto-cho, Fuchu-shi, Hiroshima-ken
 (71) Applicant: Kitagawa Iron Works Co., Ltd.
 77-1 Moto-cho, Fuchu-shi, Hiroshima-ken

[There are no amendments to this patent.]

CLAIMS

1. A ceramic for cast-wrapping, characterized by the fact that it is an aluminum titanate ceramic sintered product composed of auxiliary materials having a chemical composition of the ceramic material that consists of (i) 0.5-6% Fe₂O₃ and (ii) 0.5-2% MnO₂ and/or 0.5-2% Cr₂O₃, by weight, and main materials consisting of (iii) Al₂O₃ and TiO₂, with (iv) the composition mole ratio of Al₂O₃ and TiO₂ being 0.97:1-0.8:1.

2. A cast-wrapped body, characterized by the fact that it is constituted by cast-wrapping the above-mentioned ceramic using a metal with a melting temperature of 1,450°C or lower.

3. The cast-wrapped body of Claim 2, characterized by the fact that the above-mentioned metal is a cast iron.

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

Industrial application field

The present invention pertains to a ceramic for cast-wrapping, which is cast-wrapped with a metal, especially a spheroidal graphite cast iron with excellent high-temperature strength, and is mainly suitably used as the inner wall of the exhaust manifold of an internal combustion engine.

PRIOR ART

Recently, in internal combustion engines for automobiles, harmful components in the exhaust gas have been reduced by a catalyst, and a high output and a low combustion have been realized. For this reason, for the exhaust port and exhaust manifold, temperature maintenance of the exhaust gas for improving the catalyst purification performance and measures allowing a high-temperature oxidizing exhaust gas to be generated by high output processing and low combustion processing have been in demand.

In response to such demands, an exhaust port and an exhaust manifold with thermal insulation, heat resistance, and oxidation resistance having a cross-sectional structure in which a hollow tubular ceramic is cast-wrapped with a metal, the inner wall is made of a ceramic, and the outer wall is made of a metal has been proposed. However, in such a proposal, since a ceramic that eliminated all of the following problems was not indicated, it was difficult to provide it as an exhaust manifold for practical uses, even if it could be provided as an exhaust port for practical uses.

(1) Since the exhaust port installed at a cylinder head or a cylinder side wall is sufficiently cooled with water or air, an aluminum alloy with a low melting point can be used as the above-mentioned outer peripheral metal, but since the exhaust manifold is not aggressively cooled, it has a high temperature. Thus, the use of an iron group metal with a high melting point such as spheroidal graphite cast iron is required.

Therefore, during cast-wrapping, it is necessary for the ceramic used for the inner wall of the exhaust manifold to withstand a thermal capacity much greater than that of the ceramic used for the inner wall of the exhaust port.

(2) Compared with the exhaust port, the exhaust manifold has a large [illegible] shape.

Therefore, compared with the ceramic used for the inner wall of the exhaust port, it is necessary for the ceramic used for the inner wall of the exhaust manifold to withstand a large amount of deformation generated by the difference in the thermal expansion coefficient between the ceramic and the metal during cast-wrapping.

(3) Since the above-mentioned exhaust port is well cooled, compared with the exhaust manifold, the temperature is low. In other words, the ceramic used for the inner wall of the exhaust manifold cannot withstand high-temperature uses, compared with the ceramic used for

the inner wall of the exhaust port.

Accordingly, in order to solve the above-mentioned problems, Japanese Kokoku Patent No. Sho 60[1985]-5544 and Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-236759 manufactured in consideration of the low thermal expansion rate of aluminum titanate have been proposed.

In the proposal presented in Japanese Kokoku Patent No. Sho 60[1985]-5544, kaolin and magnesium silicate are added to the aluminum titanate, and a minimum elastic modulus (8×10^2 [not clearly legible] N/mm²) is provided.

On the other hand, the proposal presented in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-236759 is an aluminum titanate ceramic to which at least one of silica, magnesium, and ferrous oxide is added at 10 wt% or less, in total, to alumina and titania, and softness [flexibility] with an elastic modulus of 50-2,000 kgf/mm² is made to exist. Since the allowable amount of deformation up to its fracture is large and stress concentration is difficult to promote, cast-wrapping with a molten metal is advantageous.

PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION

In the above-mentioned prior arts, there are the following problems.

In other words, in the ceramic presented by Japanese Kokoku Patent No. Sho 60[1985]-5544, ~~since the allowable amount of deformation up to its fracture is small, stress concentration~~ is also easily caused, and it is easily fractured by deformation due to the thermal impact of a spheroidal graphite cast iron being cast at 1,400°C or higher and due to the difference in the thermal expansion coefficient from that of the spheroidal graphite cast iron.

On the other hand, in the ceramic presented by Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-236759, for the inner wall of the exhaust manifold with a large complicated shape, the substance that can be cast-wrapped with the spheroidal graphite cast iron is limited to a low-elastic ceramic with a mole ratio of TiO₂ to Al₂O₃ of 1 or less, and has very coarse crystals. Since such a ceramic has a small specific surface area of the crystal particles, the bonding strength of the particles is weak, and the TiO₂ content effective for preventing the decomposition of the aluminum titanate ceramic at high temperatures is deficient. Thus, the ceramic is insufficient for long-term use as the inner wall of an exhaust manifold subjected to a considerably high temperature, compared with the exhaust port.

Furthermore, since ceramics such as silicon nitride, silicon carbide, alumina, and zirconia other than the aluminum titanate have a low thermal impact resistance and a small allowable amount of deformation up to their fracture, a special process such as coating the outside of the ceramic with an adiabatic material having a low elastic modulus was required to cast-wrap them with the spheroidal graphite cast iron, and they were difficult to be industrially used.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS

When the ceramic is cast-wrapped with a metal, cast-wrapping of the ceramic with an aluminum alloy does not mean that the ceramic is wrapped with a spheroidal graphite cast iron. The aluminum alloy is cast at about 700°C, while the spheroidal graphite cast iron is cast at 1,400-1,450°C, which is at least twice that of the aluminum alloy. Thus, the thermal impact exerted on the ceramic is much more severe.

As an application example of the present invention, when a cylindrical alumina sintered product with an outer diameter of 16-32 mm, a thickness of 2-3 mm, and an average bending strength of 40 kg/mm² is cast-wrapped with an aluminum alloy cast at 700°C, a sound cast-wrapped body is easily obtained at a probability of 80-95%, while when said alumina is cast-wrapped with a spheroidal graphite cast iron cast at 1,430°C, the alumina sintered body is 100% fractured by thermal impact.

During cast-wrapping, the conventional aluminum titanate ceramic is fractured by the thermal impact of the above-mentioned spheroidal graphite cast iron and [illegible] due to the solidification and shrinkage, and the non-fractured ceramic has coarse crystal particles and easily falls off. In order to eliminate these problems, crystals with a large aspect ratio and crystals with a small aspect ratio are mixed, so that the bonding strength is raised and falling-off of the crystal particles is prevented. Furthermore, in the present invention, since a large amount of TiO₂ that prevents high-temperature decomposition and has catalytic action is included while maintaining the above mechanical properties, a ceramic for cast-wrapping having new excellent properties can be realized.

The ceramic for cast-wrapping of the present invention is prepared as follows. Auxiliary materials having a chemical composition of 0.5-6% Fe₂O₃ and 0.5-2% MnO₂ and/or 0.5-2% Cr₂O₃, by weight, and main materials of Al₂O₃ and TiO₂ with a composition mole ratio of Al₂O₃ and TiO₂ of 0.97:1-0.8:1 are mixed as raw materials. 20-25% water, 0.5% acryl dispersant, and 1% isopropanol, by weight, are added to said raw materials and mixed for 20 h using a ball mill; 0.5% defoaming agent, 1% of a 10% polyvinyl alcohol solution, and 5-10% water are then added, mixed for 1-2 h, and defoamed, so that a slurry with a viscosity of 150-800 cp (18°C) is prepared. Using the slurry, the inner wall of a hollow tubular exhaust manifold is molded by the slip-casting method. After drying, it is baked at 1,600°C for 1.5 h.

The inner wall of the exhaust manifold of the aluminum titanate ceramic obtained in this manner has many cracks; also, during cast-wrapping, the difference in the thermal expansion in the vertical direction of the aluminum titanate crystals generated by rapid heating of the spheroidal graphite cast iron and the deformation due to the solidification and shrinkage of the spheroidal graphite cast iron are absorbed by the cracks, so that the ceramic is not broken. At the

same time, easy falling-off of the crystal particles intrinsic to the ceramic having cracks is prevented by the structure in which two kinds of crystals with a different aspect ratio are mixed. Also, due to the above-mentioned structure, there is no instant fracture and the reliability is high.

The ceramic for cast-wrapping of the present invention is cast-wrapped without problems by the use of a metal cast at a temperature lower than that of the spheroidal graphite cast iron, and can be used at a temperature lower than that of an exhaust manifold, for example, as the inner wall of an exhaust port. Also, when the ceramic for cast-wrapping has a simple shape such as a cylindrical shape, it can be cast-wrapped without problems by casting at a temperature higher than 1,450°C.

The reasons for the numerical value limitation are as follows.

Fe₂O₃ is effective for forming a flexible structure in which [illegible] are included, with crystals having a large aspect ratio and crystals with a small aspect ratio being mixed. However, if its amount is less than 0.5%, the effect of its addition is deficient, and if the amount is more than 6%, a hard structure is formed. With respect to the mole ratio of Al₂O₃ and TiO₂, a large TiO₂ amount is preferable in terms of high-temperature decomposition prevention and the catalytic effect. In the above-mentioned addition range of Fe₂O₃, a ratio of 0.97:1-0.8:1 results in a flexible structure and is appropriate for cast-wrapping. Also, when only Fe₂O₃, Al₂O₃, and TiO₂ are mixed in the above-mentioned composition range, if it is baked, its crystal grains grow too much, so that many cracks are generated and a structure in which [illegible] crystals and gray crystals are segregated is formed. Thus, the strength is greatly lowered and the stability of the crystal structure of the sintered product itself is deficient. MnO₂ and Cr₂O₃, at least one of which is added, control the amount of cracks by suppressing the particle growth and prevent the segregation of different kinds of crystals, so that the above-mentioned disadvantages can be eliminated. If its amount added is less than 0.5%, the effect is deficient, and if the amount is more than 2%, the particle growth is greatly suppressed, so that the amount of cracks is unsatisfactory, thereby excessively increasing the elastic modulus.

APPLICATION EXAMPLES

The composition of the ceramic was varied, and manifolds in which the ceramics were cast-wrapped in a shape as shown in Figure 1 were prepared; the existence of cracks due to cast-wrapping of the ceramics and the existence of decomposition were investigated by [illegible] the state of the ceramic surface and X-ray diffraction after passing through a combustion gas at about 950°C for 20 h. The results are shown in Examples 1-8 of Table I. The ceramic of the present invention had no abnormalities with respect to any item. Also, with respect to the physical properties of the ceramics shown in Examples 1-8, the absolute value of the average thermal expansion rate at 50-1,000°C is $1.4 \times 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$ [not clearly legible] or less and the thermal

conductivity is 1.4 kcal/mh°k or less. The low thermal expansion rate and the low thermal conductivity intrinsic to the aluminum titanate are maintained. Also, the elasticity constant is 35-180 kg/mm² and the porosity is 3-10%.

Reference Example 1 is an example having a critical composition in which cracks are generated or not generated by cast-wrapping. If the ceramic of this example has a simple cylindrical shape, it is also cast-wrapped with a spheroidal graphite cast iron without cracking.

The metal shown by 1 in Figure 1 is a spheroidal graphite cast iron (product corresponding to FCD45). The metal is cast at 1,350-1,450°C, and the thickness is 5 mm. Also, the thickness of a ceramic for cast-wrapping shown by 2 is 3 mm. When a large ceramic hollow tube with a more complicated shape is cast-wrapped, a ceramic fiber [illegible] layer is entirely or partially installed on the boundary surface of the ceramic being cast-wrapped and the cast-wrapping metal, so that the ceramic of the present invention can be cast-wrapped with a spheroidal graphite cast iron.

EFFECT OF THE INVENTION

Since the ceramic for cast-wrapping of the present invention has the above-mentioned constitution, it is suitably used for cast-wrapping with a metal in an exhaust manifold and exerts the following excellent characteristics.

(i) It can be cast-wrapped with a spheroidal graphite cast iron having an elongation much higher than that of an aluminum alloy.

(ii) A sintered product with a uniform structure is obtained.

(iii) Its surface is not eroded by the exhaust-gas jet flow.

(iv) It is not decomposed, even at high temperatures.

(v) It includes a large amount of TiO₂ having a catalytic characteristic for exhaust-gas purification.

(vi) It has a good adiabatic characteristic in spite of a low thermal conductivity. For this reason, [illegible] from the exhaust-gas jet flow of the outer peripheral metal and the temperature rise in an internal combustion engine are suppressed.

As mentioned above, the present invention solves the conventional problems and contributes to the improvement of internal combustion engines.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURE

Figure 1 is a cross section showing an exhaust manifold having two exhaust-gas passages in which a ceramic is cast-wrapped.

Table I

		Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5	Example 6	Example 7	Example 8	Reference Example 1
Composition (wt%)	Al ₂ O ₃	53.3	53.3	52.2	50.8	50.8	48.7	51.7	51.5	47.7
	TiO ₂	43.2	43.2	42.4	44.2	44.2	47.8	41.8	47.5	46.8
	Fe ₂ O ₃	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0	6.0	0.5	3.0
	MnO ₂	0.5	0	0.9	2.0	0	0.5	0.5	0	2.5
	Cr ₂ O ₃	0	0.5	1.6	0	2.0	0	0	0.5	0
Mole ratio of Al ₂ O ₃ /TiO ₂		0.97/1	0.97/1	0.97/1	0.9/1	0.9/1	0.8/1	0.97/1	0.85/1	0.8/1
Existence of cracks due to cast-wrapping		None	None	None	None	None	None	None	None	Sometimes cracked
Existence of erosion due to a combustion gas (950°C, 20 h)		None	None	None	None	None	None	None	None	-
Existence of decomposition due to a combustion gas (950°C, 20 h)		None	None	None	None	None	None	None	None	-

* Baking conditions: 1,600°C for 1.5 h

* Outer peripheral metal: Product corresponding to a spheroidal graphite cast iron FCD45, cast at 1,350-1,450°C.

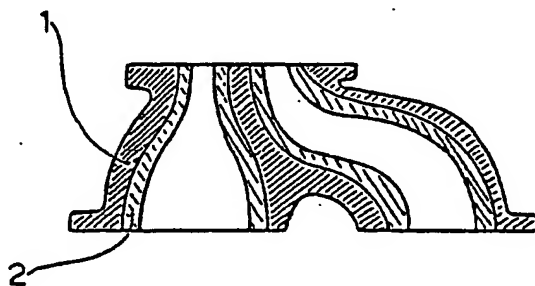


Figure 1

⑫ 公開特許公報(A)

平2-229763

⑬ Int. Cl.⁵C 04 B 35/46
B 22 D 19/14

識別記号

B
A

庁内整理番号

7412-4G
7011-4E

⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 鋳ぐるみ用セラミックス及び鋳ぐるみ体

⑯ 特 願 平1-51434

⑰ 出 願 平1(1989)3月2日

⑱ 発 明 者	山 本 義 昭	広島県府中市元町77番地の1	株式会社北川鉄工所内
⑱ 発 明 者	岡 城 康 治	広島県府中市元町77番地の1	株式会社北川鉄工所内
⑱ 発 明 者	佐 々 木 学	広島県府中市元町77番地の1	株式会社北川鉄工所内
⑰ 出 願 人	株式会社北川鉄工所	広島県府中市元町77番地の1	

明 細 書

1. 発明の名称

鋳ぐるみ用セラミックス及び鋳ぐるみ体

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス材料の化学組成が重量%で、

(イ) Fe_2O_3 を0.5～6%と、(ロ) MnO_2 を0.5～2%と、及び/または Cr_2O_3 を0.5～2%と、

からなる組成割合になした補助材料及び主材料が、

(ハ) Al_2O_3 と TiO_2 であって、さらに(ニ) Al_2O_3 と TiO_2 とのモル比を0.9

7:1～0.8:1

からなる組成割合になしたチタン酸アルミニウム

質セラミックス焼結体であることを特徴とする鋳
ぐるみ用セラミックス。(2) 前記鋳ぐるみ用セラミックスを、磨湯温
度が1450℃以下の金属で鋳ぐるんでなる鋳ぐ
るみ体。

(3) 前記金属が鋳鉄であることを特徴とする

請求項第2項記載の鋳ぐるみ体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属、特に高温強度に優れる球状
黒鉛鋳鉄で支障なく鋳ぐるめる、鋳ぐるみ用セラ
ミックスに係り、主に内燃機関の排気マニホールド
内壁として用いるに好適なものである。

〔従来の技術〕

近年自動車用内燃機関は、触媒による排気ガス
中の有害成分の低減と、高出力化や希薄燃焼化が
図られて来ている。そのため排気ポートや排気マ
ニホールドに対しては、触媒浄化能力向上のため
の排気ガスの保温や高出力化や希薄燃焼化によっ
て生じる高温酸化性排気ガスに対しての対策が求
められている。

かかる要請に応ずべく、中空管状のセラミック
スを金属で鋳ぐるみ、内壁をセラミックス、外周
を金属とする断面構造となして、保温性、耐熱性、
耐酸化性を備えた排気ポートや排気マニホールド
とすることが提案されている。しかしながら、か

かる提案では以下の課題を全て満足するセラミックスが示されていないため、排気ポートとして実用に供することは可能であっても、排気マニホールドとして実用に供することは困難であった。

(1) シリンダーヘッドあるいはシリンダー隔壁に設けられる排気ポートは、水冷または空冷によって十分冷却されているので、前記外周金属として低融点のアルミニウム合金が使用可能であるが、排気マニホールドは積極的に冷却されないため高温となり、高融点の鉄系金属例えば球状黒鉛鉄の使用が必須となる。

従って、錆ぐるみ時に排気マニホールド内腔用セラミックスは排気ポート内腔用セラミックスよりはるかに大きい熱衝撃に耐える必要がある。

(2) 排気ポートに比し、排気マニホールドは大形、複雑形状である。

従って、排気ポート内腔用セラミックスよりも排気マニホールド内腔用セラミックスの方が、錆ぐるみ時セラミックスと金属の熱膨張係数の差に起因して生ずる大きい変形量に耐える必要がある。

も生じにくいので、溶融金属で錆ぐるむ場合有利であるという好ましい特性を備えたものである。

【発明が解決しようとする課題】

上述の従来技術には、次のような問題点がある。すなわち、

特公昭60-5544号が開示するセラミックスは、破壊に至るまでの許容変形量が小さいと共に、応力集中も生じ易いので、1400℃以上で注湯される球状黒鉛鉄による熱衝撃及び球状黒鉛鉄との熱膨張係数の差に起因する変形によって容易に破壊されてしまうという問題がある。

一方、特開昭63-236759号が開示するセラミックスでは、大形複雑形状の排気マニホールド内腔として、球状黒鉛鉄で完全に錆ぐるみ可能な物はAl₂O₃に対するTiO₂のモル比が1以下で、かつ極めて粗大な結晶を有する低弾性なセラミックスに限定される。かかるセラミックスは結晶粒子の比表面積が少ないため、粒子同士の結合力が弱く共に、チタン酸アルミニウムセラミックスの高温での分解防止に有効なTiO₂、

(3) 前述したように排気ポートの方が排気マニホールドよりも良く冷却されているので温度が低い。すなわち排気マニホールド内腔用セラミックスの方が排気ポート内腔用セラミックスよりも高い温度での使用に耐えなくてはならない。

そこで、上述の課題を解決すべく、チタン酸アルミニウムが備えている低熱膨張率な特性に注目して創作された。特公昭60-5544号と、特開昭63-236759号とが提案されている。

特公昭60-5544号が開示する提案は、チタン酸アルミニウムにカオリン、ケイ酸マグネシウムを加えたものであって、最小の弾性率(8×10³ N/㎠)を具備せしめた点に特徴がある。

一方、特開昭63-236759号が開示する提案は、アルミナとチタニアに、シリカ、マグネシア、酸化第2鉄の少なくとも1つを總量で10wt%以下添加したチタン酸アルミニウム質セラミックスであって、弾性率50~2000 kgf/㎠という軟らかい特性を有する点に特徴があり、破壊に至るまでの許容変形量が大きく、応力集中

の含有量が乏しいため、排気ポートに比して著しく高温となる排気マニホールド内腔として長時間使用するには不十分である。

更に、チタン酸アルミニウム質以外の窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、ジルコニア等のセラミックスは耐熱衝撃性及び破壊に至るまでの許容変形量が少ないので、球状黒鉛鉄で錆ぐるむためには、弾性率の低い断熱材でセラミックス外周を被覆する等の特別の作業が必要になり、商業上利用しにくいという問題があった。

【問題点を解決するための手段】

セラミックスを金属で錆ぐるむ場合、アルミニウム合金で錆ぐるむのだからと言って、球状黒鉛鉄で錆ぐるむるものではない。アルミニウム合金は約700℃で注湯されるのに対し、球状黒鉛鉄は、実にその2倍以上の1400~1450℃で注湯されるため、セラミックスに加わる熱衝撃は、はかるに値しいものとなる。

本発明が試みた例として、外径16~32mm、肉厚2~3mm、平均曲げ強度40 kgf/㎠の円筒

状アルミナ質焼結体を700℃で注湯されるアルミニウム合金で鋳ぐるんだ場合、80～95%の確率で容易に健全な鋳ぐるみ体が得られたのに対し、同じアルミナ質焼結体を1430℃で注湯される球状黒鉛鋳鉄で鋳ぐるんだ場合、アルミナ質焼結体は100%熱衝撃で破壊されてしまうのである。

鋳ぐるみ時、従来のチタン酸アルミニウム質セラミックスは、上述したような球状黒鉛鋳鉄による熱衝撃、及び凝固収縮による剥付けによって破壊される点、また破壊されない物は結晶粒子が粗大で、脱落しやすい点を改善するため、アスペクト比の大きな結晶と小さな結晶を混在させることによって、粘り強くすると共に、結晶粒子の脱落を防ぐ点の特徴とする。更に、本発明では、以上の機械的特性を維持しつつ、高温での分解防止及び触媒作用を有するTiO₂を多く含有せしめているので、従来にない優れた性質を有する鋳ぐるみ用セラミックスが実現できたのである。

本発明の鋳ぐるみ用セラミックスは以下のよう

る急加熱によって生じるチタン酸アルミニウム結晶の軸方向の線膨張の差、及び球状黒鉛鋳鉄の凝固収縮に伴う変形を前記亀裂で吸収するので、割れることがないと共に、亀裂を内包しているセラミックス特有の結晶粒子が脱落しやすいという欠点を、2種類のアスペクト比の異なる結晶が混在している組織とすることによって防止している。また前記のような組織であるため、即時破壊することがなく、信頼性も高い。

なお、本発明にかかわる鋳ぐるみ用セラミックスは球状黒鉛鋳鉄よりも低温で注湯される金属によって支障なく鋳ぐるめると共に、排気マニホールドよりも低温で使用される部位、例えば排気ポート内壁として問題なく使用できるものである。また鋳ぐるみ用セラミックスを単純な形状、例えば円筒状とした場合は、1450℃でより更に高温で注湯する鋳鋼によっても支障なく鋳ぐるむことが可能である。

数値限定は以下の理由による。

Fe₂O₃は亀裂を内包し、かつアスペクト比の

にして作成される。化学組成が重量%で、Fe₂O₃を0.5～6%と、MnO₂を0.5～2%と、及び/またはCr₂O₃を0.5～2%と、からなる組成割合になした補助材料及び主材料が、Al₂O₃とTiO₂であって、さらにAl₂O₃とTiO₂とのモル比を0.97:1～0.8:1からなる組成割合になした原料の配合とする。該原料に対して重量%で水を20～25%、アクリル系分散剤を0.5%、イソプロパノールを1%添加し、ボールミルで20時間混合し、その後更に、消泡剤0.5%、ポリビニルアルコール10%溶液を1%、水を5～10%添加し、更に1～2時間混合し、その後脱泡を行い150～800opp(18℃)の粘度のスラリーを作る。このスラリーを使用してスリップキャスト法で中空管状の排気マニホールド内壁を成形する。乾燥の後1600℃、1.5時間焼成する。

このようにして得たチタン酸アルミニウム質セラミックスの排気マニホールド内壁は、亀裂を多数内包しており、鋳ぐるみ時、球状黒鉛鋳鉄によ

大きい結晶と小さい結晶の混在した柔軟な組織を作るのに有効であるが、0.5%未満では添加の効果が乏しく、6%を超えると逆に硬い組織となるからである。Al₂O₃とTiO₂のモル比は、高温での分解防止及び触媒効果の観点からTiO₂が多い方が好ましいが、前記Fe₂O₃の添加量の範囲では0.97:1～0.8:1が柔軟な組織となり、鋳ぐるみに好適である。また、Fe₂O₃とAl₂O₃とTiO₂のみを前記組成範囲内で配合、焼成すると結晶粒が成長しすぎて亀裂過多となると共に、黒い結晶と灰色の結晶が偏在した組織となり、強度が低すぎると共に、焼結体自体の結晶組織の安定性に乏ける。少なくともいずれか一方が加えられるMnO₂とCr₂O₃は、粒成長を抑制して亀裂量を抑制し、かつ異種の結晶が偏在するのを防ぐ作用を有するので、前述の欠点を解消できる。添加量としては、0.5%未満では効果が乏しく、2%を超えると粒成長を抑えすぎて亀裂量が不足し、弾性率が過大となるのである。

【実施例】

セラミックスの組成を各種変えて、第1図に示す形状のセラミックス鑄ぐるみマニホールドを作成し、セラミックスの鑄ぐるみによる割れの有無と、約950℃での燃焼ガスを20時間流して、セラミックス表面の侵食状況及びX線回折によって、分解の有無を調べた。結果を第1表例1～例8に示す。本発明に係るセラミックスは、いずれの項目についても異常がなかった。また、例1～例8に示すセラミックスの物理的特性は、50～1000℃における平均熱膨張率の絶対値が $1.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱伝導率は $1.4 \text{ kcal}/\text{sh}^{\circ}\text{C}$ 以下であり、チタン酸アルミニウム特有の低熱膨張率及び低熱伝導率な特性を維持している。また弾性定数は $35 \sim 180 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、気孔率は3～10%である。

参考例1は鑄ぐるみによって亀裂が生じたり生じなかったりする、臨界的組成を有する例である。しかし、この例のセラミックスでも単純な円筒形状にすれば割れることなく、球状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるめる。

(二) 高温状態でも分解しない。

(ホ) 排気ガス浄化用触媒としての特性を有する TiO_2 を多く含む。

(ヘ) 低熱伝導率故に断熱性が良い。そのため、外周金属の排気ガス噴流からの保護ならびに内燃機関周辺の温度上昇を抑える。

以上のように、本発明は従来の問題点を解決しており、内燃機関の進歩に夜与するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は2本の排気ガス通路を有するセラミックス鑄ぐるみ排気マニホールドの断面図を示す。

なお、第1図1に示す金属は、球状黒鉛鑄鉄(FCD45相当品)であって、1350～1450℃で注湯され、肉厚は5mmである。また2に示す鑄ぐるみ用セラミックスの肉厚は3mmである。また、より複雑形状で大型のセラミックス中空管を鑄ぐるむ場合は、鑄ぐるまれるセラミックスと鑄ぐるむ金属の境界面全面、あるいは部分的にセラミックス繊維質の緩衝層を設けることによって、本発明に係るセラミックスを球状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるむことができる。

【発明の効果】

本発明に係る鑄ぐるみ用セラミックスは、上述したように工夫してあるので、排気マニホールド内壁として金属で鑄ぐるんで使用するに際し、以下の優れた特性を発揮する。

(イ) アルミニウム合金に比して、はるかに高温特性に優れた球状黒鉛鑄鉄で鑄ぐるみできる。

(ロ) 均一な組織の焼結体が得られる。

(ハ) 排気ガス噴流によって、表面が侵食されることがない。

特許出願人 株式会社北川鉄工所

第 1 表

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	参考例 1
組 成 (重量%)	Al ₂ O ₃	53.3	53.3	52.2	50.8	50.8	48.7	51.7	51.5	47.7
	TiO ₂	43.2	43.2	42.4	44.2	44.2	47.8	41.8	47.5	46.8
	Fe ₂ O ₃	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0	6.0	0.5	3.0
	MnO ₂	0.5	0	0.9	2.0	0	0.5	0.5	0	2.5
	Cr ₂ O ₃	0	0.5	1.6	0	2.0	0	0	0.5	0
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ のモル比		0.97/1	0.97/1	0.97/1	0.9/1	0.9/1	0.8/1	0.97/1	0.85/1	0.8/1
焼くみによる割れの有無		無	無	無	無	無	無	無	無	割れる場合有
燃焼ガス(950℃, 20時間)による侵食の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	——
燃焼ガス(950℃, 20時間)による分解の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	——

- ・ 焼 成 条 件 1600℃、1.5時間
- ・ 外 周 金 属 球状黒鉛鉄FCD45相当品、1350～1450℃で注湯

第 1 図

